

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-125644

(43)Date of publication of application : 15.05.1998

(51)Int.Cl.

H01L 21/304  
H01L 21/3065  
H01L 21/306

(21)Application number : 09-278923

(71)Applicant : INTERNATL BUSINESS MACH CORP  
<IBM>

(22)Date of filing : 13.10.1997

(72)Inventor : MCCULLOUGH KENNETH JOHN  
PURTELL ROBERT JOSEPH  
ROTHMAN LAURA BETH  
WU JIN-JWANG

(30)Priority

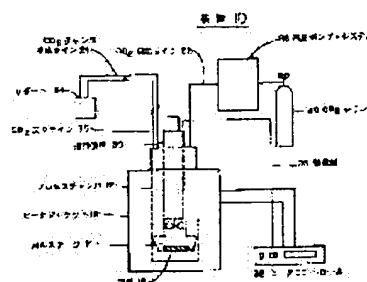
Priority number : 96 731538 Priority date : 16.10.1996 Priority country : US

## (54) FORMING METHOD OF CLEAN PRECISION SURFACE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To eliminate etchant residue from a precision surface having residue by eliminating the residue from the surface by exposure to supercritical fluid.

SOLUTION: Supercritical fluid is pressurized in advance by a high pressure pump. The supercritical fluid is preliminarily pressurized at about 3000psi before it enters a process chamber 12. The preliminarily pressurized supercritical fluid is sent to the process chamber 12 containing a semiconductor specimen through an inlet line 22. The semiconductor specimen having reactive ion etching(RIE) residue is arranged in a specimen zone 16 of the process chamber 12. The specimen is exposed to the supercritical fluid, under a condition sufficient to eliminate RIE residue from the specimen. The supercritical fluid is maintained to be higher than or equal to the critical temperature and the critical pressure.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-125644

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月15日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 0 1 L 21/304  
21/3065  
21/306

識別記号  
3 4 1

F I  
H 0 1 L 21/304 3 4 1 M  
21/302 N  
21/306 S

審査請求 未請求 請求項の数34 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-278923

(22) 出願日 平成 9 年(1997) 10月13日

(31) 優先権主張番号 0 8 / 7 3 1 5 3 8

(32) 優先日 1996年10月16日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 390009531

インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション  
INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION

アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州  
アーモンク (番地なし)

(72) 発明者 ケネス・ジョン・マッカロウ

アメリカ合衆国 12524 ニューヨーク州  
フィッシュキル パーチウッド ドライブ 5

(74) 代理人 弁理士 坂口 博 (外 1 名)

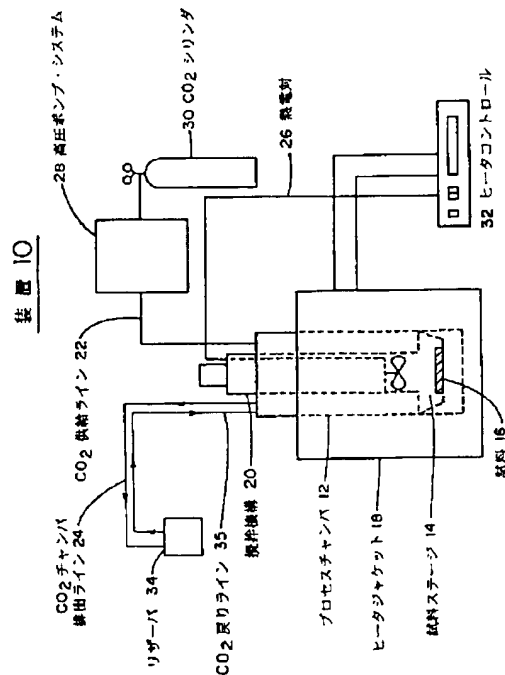
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クリーンプレジジョン面形成方法

(57) 【要約】

【課題】 プレジジョン面から残留物を除去する方法を提供する。

【解決手段】 半導体試料 1 6 のようなエッチングされたプレジジョン面から残留物を除去する方法は、プレジジョン面から残留物を除去するのに十分な適切な条件の下で、プレジジョン面を超臨界流体または液体CO<sub>2</sub> に暴露する工程を含む。極低温エーロゾルは、超臨界流体または液体CO<sub>2</sub> のいずれかと共に用いることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】凹部、溝、チャネルを有する面から残留物を除去することによってクリーンなプレジジョン面を形成する方法であって、前記残留物を有する前記面を、前記残留物を前記面から除去するのに十分な条件の下で、超臨界流体に暴露する工程を含むことを特徴とするクリーンプレジジョン面形成方法。

【請求項2】前記プレジジョン面が、半導体試料、金属、ポリマー、あるいは絶縁体であることを特徴とする、請求項1に記載のクリーンプレジジョン面形成方法。

【請求項3】前記プレジジョン面を、反応性イオンエッチング、イオンビームエッチング、プラズマエッチング、あるいはレーザアブレーションによってエッチングすることを特徴とする、請求項2に記載のクリーンプレジジョン面形成方法。

【請求項4】残留物が形成されている前記面に、物質除去処理を施すことによって、プレジジョン面を形成する工程をさらに含むことを特徴とする、請求項1に記載のクリーンプレジジョン面形成方法。

【請求項5】前記超臨界流体が、 $\text{Ar}$ 、 $\text{CO}_2$ 、またはその混合物であることを特徴とする、請求項1に記載のクリーンプレジジョン面形成方法。

【請求項6】前記面を、約70.31～約421.8 kgf/cm<sup>2</sup> (約1000～約6000 psi) の圧力で前記超臨界流体に暴露することを特徴とする、請求項1に記載のクリーンプレジジョン面形成方法。

【請求項7】前記面を、約40～約80℃の温度で前記超臨界流体に暴露することを特徴とする、請求項1に記載のクリーンプレジジョン面形成方法。

【請求項8】前記面を、約30分～約2時間の間、前記超臨界流体に暴露することを特徴とする、請求項1に記載のクリーンプレジジョン面形成方法。

【請求項9】前記半導体試料が、半導体ウエハ、半導体チップ、セラミック基板、あるいは他のパケージングされた膜構造であることを特徴とする、請求項2に記載のクリーンプレジジョン面形成方法。

【請求項10】前記プレジジョン面が、ケイ化チタン、窒化タンタル、シリコン、ポリシリコン、窒化シリコン、 $\text{SiO}_2$ 、ダイヤモンド・ライク・カーボン、ポリイミド、ポリアミド、アルミニウム、銅を含むアルミニウム、銅、W、Ti、Ta、Pt、Pd、Ir、Cr、強誘電体材料、高誘電率材料からなる群から選択された材料を含むことを特徴とする、請求項9に記載のクリーンプレジジョン面形成方法。

【請求項11】前記超臨界流体を、使用前に浄化することを特徴とする、請求項1に記載のクリーンプレジジョン面形成方法。

【請求項12】前記超臨界流体を、約500rpm～約2500rpmで攪拌することを特徴とする、請求項1

に記載のクリーンプレジジョン面形成方法。

【請求項13】前記超臨界流体と共に、添加剤または界面活性剤を使用することを特徴とする、請求項1に記載のクリーンプレジジョン面形成方法。

【請求項14】前記添加剤を、 $\text{Ar}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $n\text{-C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ からなる群から選択することを特徴とする、請求項13に記載のクリーンプレジジョン面形成方法。

【請求項15】前記界面活性剤が、少なくとも一つのCF<sub>x</sub>官能基を含む界面活性剤であることを特徴とする、請求項13に記載のクリーンプレジジョン面形成方法。

【請求項16】前記残留物が、炭素、水素、ケイ素、アルミニウム、Ti、Ta、W、Pt、Pd、Ir、Cr、フッ素、塩素、酸素からなる群から選択された少なくとも一つの元素を含むことを特徴とする、請求項1に記載のクリーンプレジジョン面形成方法。

【請求項17】前記超臨界流体で暴露されたプレジジョン面を、残っている全ての残留物を前記暴露されたプレジジョン面から除去するのに十分な条件の下で、極低温エーロゾルと接触させる工程をさらに含むことを特徴とする、請求項1に記載のクリーンプレジジョン面形成方法。

【請求項18】前記極低温エーロゾルが、 $\text{Ar}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、あるいはそれらの混合物からなることを特徴とする、請求項17に記載のクリーンプレジジョン面形成方法。

【請求項19】前記残留物を、前記エッチングされたプレジジョン面から分離するのに十分な条件の下で、前記残留物を含む前記プレジジョン面を液体 $\text{CO}_2$ に暴露する工程を含むことを特徴とする、エッチングされたプレジジョン面から残留物を除去する方法。

【請求項20】前記プレジジョン面が、半導体試料、金属、ポリマー、あるいは絶縁体であることを特徴とする、請求項19に記載の残留物除去方法。

【請求項21】前記プレジジョン面を、反応性イオンエッチング、イオンビームエッチング、プラズマエッチング、あるいはレーザアブレーションによってエッチングすることを特徴とする、請求項20に記載の残留物除去方法。

【請求項22】前記プレジジョン面を、前記液体 $\text{CO}_2$ に、約61.87～約70.31 kgf/cm<sup>2</sup> (約880～約1000 psi) の圧力で暴露することを特徴とする、請求項19に記載の残留物除去方法。

【請求項23】前記プレジジョン面を、前記液体 $\text{CO}_2$ に、約25℃～約40℃の温度で暴露することを特徴とする、請求項19に記載の残留物除去方法。

【請求項24】前記プレジジョン面を、前記液体 $\text{CO}_2$ に、約30分～約2時間の間、暴露することを特徴とする、請求項19に記載の残留物除去方法。

【請求項25】前記半導体試料が、半導体ウエハ、半導体チップ、セラミック基板、ガラス基板、ポリマー、あるいは他のパターニングされた膜構造であることをする、請求項19に記載の残留物除去方法。

【請求項26】前記プレジジョン面が、ケイ化チタン、窒化タンタル、シリコン、ポリシリコン、窒化シリコン、 $\text{SiO}_2$ 、ダイヤモンド・ライク・カーボン、ポリイミド、ポリアミド、アルミニウム、銅を含むアルミニウム、銅、Ti、Ta、W、Pt、Pd、Ir、Cr、強誘電体材料、高誘電率材料からなる群から選択された材料を含むことを特徴とする、請求項19に記載の残留物除去方法。

【請求項27】前記液体 $\text{CO}_2$ を、約500rpm～約2500rpmで攪拌することを特徴とする、請求項19に記載の残留物除去方法。

【請求項28】前記液体 $\text{CO}_2$ と共に、添加剤または界面活性剤を使用することを特徴とする、請求項19に記載の残留物除去方法。

【請求項29】前記添加剤を、 $\text{Ar}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $n\text{-C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ からなる群から選択することを特徴とする、請求項28に記載の残留物除去方法。

【請求項30】前記界面活性剤が、少なくとも一つのCF官能基を含む界面活性剤であることを特徴とする、請求項28に記載の残留物除去方法。

【請求項31】前記液体 $\text{CO}_2$ を、前記プレジジョン面に暴露する前に、浄化することを特徴とする、請求項19に記載の残留物除去方法。

【請求項32】前記残留物が、炭素、水素、ケイ素、アルミニウム、W、Ti、Ta、Pt、Pd、Ir、Cr、フッ素、塩素、酸素からなる群から選択された少なくとも一つの元素を含むことを特徴とする、請求項19に記載の残留物除去方法。

【請求項33】前記超臨界流体に暴露されたプレジジョン面を、残っている全ての残留物を除去するのに十分な条件の下で、極低温エーロゾルと接触させる工程をさらに含むことを特徴とする、請求項19に記載の残留物除去方法。

【請求項34】前記極低温エーロゾルが、 $\text{Ar}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、あるいはその混合物からなることを特徴とする、請求項33に記載の残留物除去方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プレジジョン面、例えば、反応性イオンエッチング(RIE)のようなエッチング処理を最初に受けた半導体試料から残留物質を除去する方法に関する。特に、本発明は、半導体試料のようなプレジジョン面上にエッチング処理によって形成された残留物を除去する方法を提供する。この方法は、プレジジョン面から残留物質を除去するのに十分な条件

の下で、プレジジョン面を超臨界流体に暴露することを含む。また、この方法では、プレジジョン面を超臨界流体に暴露した後に極低温エーロゾルを用いる任意の工程も意図される。本発明の方法は、プレジジョン面、例えば、半導体試料から残留物を除去する進歩した半導体製造プロセスの選択された態様において、従来技術の溶媒および酸の使用を排除する。

【0002】本発明の他の実施例では、プレジジョン面、例えば、反応性イオンエッチング(RIE)のようなエッチング処理を最初に受けた半導体試料から残留物を除去する溶媒として液体 $\text{CO}_2$ が用いられる。この実施例は、プレジジョン面から残留物を除去するのに十分な条件の下で、エッチングされた残留物を有するプレジジョン面を液体 $\text{CO}_2$ に暴露することを含む。また、この方法では、液体 $\text{CO}_2$ 処理の後に残っている残留物を除去する極低温エーロゾルを用いる任意の工程が意図される。

##### 【0003】

【従来技術】進歩した半導体製造の分野においては、ブランケット金属または絶縁膜を有する半導体ウエハのような半導体試料と、パターンをもつフォトレジストとに、塩素および/またはフッ素を含むガスの混合物(但し、これらのガスに限定される訳ではない)を用いて反応性イオンエッチング(RIE)を行うことは周知である。このようなエッチング処理の目的は、膜内にパターンを画成することである。次に、典型的に、フォトレジストが酸素プラズマで取り除かれる。残っている残留物は、高い歩留まりを達成するために、化学薬品および/または溶媒によって除去されることを必要とする。

【0004】例えば、Al金属エッチングは、半導体ウエハ上に配線を画成するのに最も一般的に用いられている。半導体ウエハをクリーニングおよびリッシングしても、金属ラインの上部および側壁には不要な残留物が依然として残る。金属ラインの上部および側壁に残る不要な残留物は、炭素、水素、ケイ素、アルミニウム、フッ素、塩素、酸素の元素を含むと言われている。本明細書ではRIE残留物と呼ぶこのような残留物は、金属ライン間の短絡を引き起こすのに十分な導電性を有することが知られている。さらにまた、RIE残留物は、金属ラインと被覆されている絶縁体との間の接着の問題を生じさせる。金属ライン上のRIE残留物は、半導体試料の破壊を引き起こす。また、ポリシリコン・ラインまたは酸化物パイア上のRIE残留物は、歩留まりロスの問題を生じさせる。従って、半導体試料からRIE残留物を除去する化学的に安全でかつ容易な方法を開発する進歩した半導体製造の分野には大いに興味もたれている。

【0005】この進歩した半導体製造プロセスにおいて不要な残留物を除去するのに典型的に用いられている現在の方法は、エッチングされた半導体試料を酸性バスに浸すことを含んでいる。

【0006】これらの目的および他の目的は、エッチング処理を最初に受けたプレジジョン面から残留物を除去する溶媒として超臨界流体または液体CO<sub>2</sub>を用いる本発明の方法によって達成される。

【0007】しかしながら、超臨界流体CO<sub>2</sub>のような超臨界流体は、現在、基板上にレジストパターン層を現像する半導体処理に用いることが強調されている。このような方法は、例えば、Nishikawaらの米国特許第4,944,837号明細書に開示されている。特に、Nishikawaらは、基板上に形成された表面層上に所定のパターンを有するパターニングされたレジスト膜を形成する方法を提供し、この方法は、表面層にレジスト膜を付着する工程と、レジスト膜を、表面層上に設けられ所定のパターンの潜像をもつ前処理されたレジスト膜にする前処理工程と、前処理されたレジスト膜をパターニングされたレジスト膜にする処理工程とを含んでいる。Nishikawaらの開示によれば、この処理工程は、前処理されたレジスト膜を基板と一緒に超臨界雰囲気内に入れる工程と、前処理された膜を選択的に除去するために前処理されたレジスト膜を超臨界雰囲気中で現像する工程とを含んでいる。

【0008】半導体製造において超臨界流体を用いる他の例は、Moritaらの米国特許第5,185,296号明細書および米国特許第5,304,515号明細書に開示されている。これらの両開示では、超臨界流体が、半導体基板の表面上に誘電体の薄膜またはパターンを形成するのに用いられている。上述したNishikawaらの引用文献のように、Moritaらの引用文献でもまた、超臨界流体が、半導体基板の表面上のパターンレジスト膜を現像するために用いられている。

【0009】Zingerらによる文献、“Compressed Fluid Technology: Application to RIE-Developed Resists”, AIChE Journal, Vol. 33, No. 10, October 1978では、圧縮CO<sub>2</sub>すなわち超臨界流体CO<sub>2</sub>が、ホスト有機ポリマーから不揮発性シロキサン分子を抽出するために、マイクロリソグラフィ領域で用いられている。

【0010】従来、超臨界流体を用いていたにも拘わらず、このような残留物を有する半導体試料のようなプレジジョン面から残留物を除去するために超臨界流体を用いることを開示したものは知られていない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、プレジジョン面から残留物を除去する改良された方法を提供する。この方法は、プレジジョン面から残留物を除去するのに十分な条件の下で、残留物を有するプレジジョン面を超臨界流体に暴露することを含む。プレジジョン面を作製または変更するプロセスにおいて、表面に化学的エッチング、イオンエッチング、またはレーザアブレーション

のような材料除去処理を施すことによって、表面上の残留物が形成される。形成された残留物は、エッチングされた面または隣接するエッチングされない面の上に存在する。

【0012】

【課題を解決するための手段】残留物が、超臨界流体への暴露によって表面から除去される。半導体試料のようなプレジジョン面から残留物を除去するために超臨界流体を用いることは、限定されてはいないが、従来のリン酸クロムを含む発がん性のバスの使用を排除する。従って、本発明は、このような残留物を有するプレジジョン面からエッチャント残留物を除去する有効かつ安全な手段を提供する。

【0013】本明細書で用いる“プレジジョン面”という用語は、次のような材料を意味する。すなわち、凹部、溝、またはチャネルのような、表面よりくぼんだ場所において調整された構造、および/またはメサのような盛り上がった構造を有する材料である。この種の面のクリーニングは、残留物に対して選択的でなければならない。プレジジョン面は、限定されるものではないが、半導体試料、金属、ポリマー、および絶縁体を含む。

【0014】本明細書で用いる“超臨界流体”という用語は、意図する化合物の圧力/温度ダイアグラムにおいて、臨界温度T<sub>c</sub>以下ではなく、臨界圧力P<sub>c</sub>以下ではない条件下にある材料を意味する。超臨界流体の理論上の完全な説明については、Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3d, Supplement Volume, pp. 872-893を参照されたい。本発明で用いられる好適な超臨界流体は、CO<sub>2</sub>であり、これは単独で、または、Ar, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>Oなどのような他の添加剤と混合して用いることができる。また、少なくとも一つのCF<sub>x</sub>官能基を有する界面活性剤を、超臨界流体と共に用いることもできる。

【0015】本発明の他の実施例では、エッチングされたプレジジョン面から残留物を除去する2工程処理が提供される。本発明のこの実施例によると、残留物を有するエッチングされたプレジジョン面を、まず、残留物をプレジジョン面から分離するのに十分な条件下で、超臨界流体に暴露し、次に、超臨界流体の処理によって除去されない残っている残留物を除去するために、露出したプレジジョン面を極低温エーロゾルと接触させる。

【0016】本発明の第3の実施例では、液体CO<sub>2</sub>が、同じ残留物を有するエッチングされたプレジジョン面から残留物を除去するのに用いられる。本発明のこの実施例によると、残留物を有するエッチングされたプレジジョン面は、プレジジョン面から残留物を除去するのに十分な条件の下で液体CO<sub>2</sub>に暴露される。

【0017】本発明の第4の実施例では、2段階処理において、液体CO<sub>2</sub>が、エッチングされたプレジジョン面から残留物を除去するために、極低温エーロゾルと一緒に用いられる。本発明のこの実施例では、残留物を有するエッチングされたプレジジョン面は、適当な条件の下で液体CO<sub>2</sub>に暴露され、次に、暴露されたプレジジョン面が、前の液体CO<sub>2</sub>の処理工程によってプレジジョン面から除去されない残っている残留物を除去するのに十分な条件の下で極低温エーロゾルと接触する。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の第1の実施例によれば、エッチングされたプレジジョン面上に存在する残留物は、超臨界流体を用いることによりプレジジョン面から除去される。特に、残留物は、残留物を除去するのに十分な条件の下でプレジジョン面を超臨界流体に暴露することによって、エッチングされたプレジジョン面から除去される。

【0019】プレジジョン面は、プレジジョン面を超臨界流体に暴露する前にエッチングすることを強調しておく。プレジジョン面のエッチングは、当業者に周知の技術を用いて行うことができる。プレジジョン面をエッチングするのに適した技術は、限定されるものではないが、反応性イオンエッチング(RIE)、イオンビームエッチング(IBE)、プラズマエッチング、レーザアブレーションなどを含む。これらのエッチング技術のうち、RIEが、本発明では特に好適である。従来、一般には、RIEは、限定されるものではないが、ClまたはFを含むガスを用いて行われる。

【0020】プレジジョン面をエッチングした後にはあとに残る残留物は、次の元素、すなわち、炭素、水素、ケイ素、アルミニウム、Ti、Ta、W、Pt、Pd、Ir、Cr、フッ素、塩素、酸素のうちの一つ以上を含むことができる。

【0021】上述したように、本明細書で用いる“プレジジョン面”という用語は、凹部、溝、および/またはチャネルをもつ面を有する材料を意味する。本発明で使用するのに適したプレジジョン面は、限定されるものではないが、半導体試料と、Al、Si、W、Ti、Ta、Pt、Pd、Ir、Cr、Cu、Agのような金属と、ポリイミド、ポリアミドなどのようなポリマーと、絶縁体とを含む。これらのプレジジョン面のうち、半導体試料が、本発明では特に好適である。

【0022】以下の説明は、RIE半導体試料に固有のものであるが、また、上述したエッチング技術のいずれかによってエッチングされ得る他の種類のプレジジョン面に対しても有効であることに留意すべきである。例えば、以下の説明は、また、IBE絶縁体、レーザアブレーションされたポリマーなどにも適用される。

【0023】図1は、RIE残留物を有する半導体試料からRIE残留物を除去するために、本発明で用いられ

る装置10の概略図を示している。装置10は、半導体試料16が配置された試料ゾーン14を有するプロセスチャンバ12を有する。プロセスチャンバ12は、ヒータジャケット18に取り囲まれ、攪拌機構20を任意に有する。さらに、プロセスチャンバ12は、入口ライン22、アウトダクト24、および熱電対26を有する。入口ライン22は、プロセスチャンバ12に超臨界流体またはその混合物を供給するために、ガスシリンダ30に接続された高圧ポンプシステム28を有する。また、熱電対26は、RIE残留物除去処理の温度を制御し監視するために用いられるヒータコントロール32に接続される。また、装置10は、アウトダクト24を通してプロセスチャンバ12を出る超臨界流体を収集および/または浄化するためのリザーバ34を有する。したがって、超臨界流体を、ダクト35を経由してプロセスチャンバ12内に再循環できる。ガスシリンダ30は、加圧された液体を含む。超臨界流体という用語は、液体の臨界点、すなわち互いに平衡である物質の二相が同一になり、一つの相を形成するときの臨界温度T<sub>c</sub>および臨界圧力P<sub>c</sub>以上の物質の物質状態に関係している。半導体試料からRIE残留物を除去することができるならば、本発明では、CO<sub>2</sub>および/またはArのように当業者に知られている全ての超臨界流体を用いることができる。好適な超臨界流体はCO<sub>2</sub>であり、これは、単独で用いられるか、または、Ar、N<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、H<sub>2</sub>O、n-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>などからなる群から選択される一つ以上の添加剤との混合で用いることができる。

【0024】本発明では、あらゆるグレードの超臨界流体を用いることができる。多量の不純物を含む低グレードの超臨界流体が使用されるとき、超臨界流体は、まず、当業者に周知の技術を用いて不純物を除去するために浄化される。例えば、低グレードの超臨界流体は、プロセスチャンバ12に入る前に、コラムに通過させることによって浄化される。

【0025】また、超臨界流体は、半導体試料からのRIE残留物の除去を促進する添加剤または界面活性剤と組み合わせることができるを強調しておく。適切な添加剤は、限定されるものではないが、これまで上述したものを含んでいる。H<sub>2</sub>Oは、特に好適である。

【0026】本発明で使用する界面活性剤の種類は、その構造内に少なくとも一つのCF<sub>3</sub>官能基を有するあらゆる界面活性剤を含む。

【0027】図1に示すように、超臨界流体は、高圧ポンプによって予備加圧される。本発明では、一般に、超臨界流体は、約70.31~約421.8 kgf/cm<sup>2</sup> (約1000~約6000 psi)の圧力にまで予備加圧される。さらに好ましくは、超臨界流体は、プロセスチャンバ12に入る前に約210.9 kgf/cm<sup>2</sup> (約3000 psi)の圧力に予備加圧される。次に、

予備加圧された超臨界流体は、入口ライン22を通じて半導体試料を含むプロセスチャンバ12に送られる。

【0028】本発明で利用できる半導体試料は、RIEまたは上述した他のエッチング技術のいずれかによって処理される半導体試料である。本発明で用いられる適切な半導体試料の例は、限定されるものではないが、半導体ウエハ、半導体チップ、セラミック基板、パターニングされた膜構造などを含む。

【0029】本発明を説明するのに用いられるものの他に、本発明の方法を適用できる半導体試料は、次の物質の一つ以上を含んでいる。すなわち、ケイ化チタン、窒化タンタル、ケイ化タンタル、シリコン、ポリシリコン、窒化シリコン、 $\text{SiO}_2$ 、ダイヤモンド・ライク・カーボン、ポリイミド、ポリアミド、アルミニウム、銅を含むアルミニウム、銅、タングステン、チタン、パラジウム、プラチナ、イリジウム、クロム、強誘電体材料、 $\text{BaSrTi}$ または $\text{PbLaTi}$ の酸化物のような高誘電率材料である。

【0030】RIE残留物を有する半導体試料は、プロセスチャンバ12の試料ゾーン16内に配置され、試料は、RIE残留物を試料から除去するのに十分な条件の下で超臨界流体に暴露され、一方、超臨界流体は、その臨界温度および臨界圧力以上に維持される。

【0031】典型的に、本発明では、プロセスチャンバ12内の圧力は、RIE残留物除去の際、約70.31～約421.8 kgf/cm<sup>2</sup> (約1000～約6000 psi) である。さらに好適には、プロセスチャンバ12内の圧力は、RIE残留物除去の際、約210.9 kgf/cm<sup>2</sup> (約3000 psi) である。

【0032】熱電対26によって監視され、コントローラ32によって制御されるプロセスチャンバ12内の温度は、RIE残留物除去の際、典型的に、約40℃～約80℃である。さらに好適には、プロセスチャンバ12内の温度は、RIE残留物除去の際、約40℃である。

【0033】半導体試料からRIE残留物を有効に除去することを保証するためには、半導体試料は、上述した条件の下では、約30分～約2時間、超臨界流体に暴露されなければならない。さらに好適には、半導体試料の超臨界流体への暴露時間は、上述した条件と同じ条件の下では約1時間である。

【0034】アウトダクト24を通じてプロセスチャンバ12を出る超臨界流体は、上述したように浄化され、クローズドリアクタ系を形成するように装置内に再循環される。このようなクローズドリアクタ系は、図1には示されていないが、クリーンな半導体試料を製造する際の処理コストをかなり減少させる。

【0035】プロセスチャンバ12内で攪拌が行われる場合、攪拌ユニットの速度は、約500rpm～約2500rpm、好適には約1000rpmである。

【0036】本発明の第2の実施例によれば、RIE半

導体試料のようなエッチングされたプレジジョン面から残留物を除去する方法は、プレジジョン面を超臨界流体に暴露する工程と、次に、暴露されたプレジジョン面を極低温エーロゾルに接触させる工程とを含む。本発明のこの実施例で用いられる非常に好適なプレジジョン面は、RIE半導体試料である。

【0037】本明細書で用いられる“極低温エーロゾル”という用語は、固体ジェットスプレーを意味し、このジェットスプレーは、比較的高圧のガスと液体との混合物が、極低温で低圧領域に急速に拡がる時に形成され、ジェットスプレーを冷却し、混合物を凝固させる。アルゴン、窒素、および/または $\text{CO}_2$ を含む極低温エーロゾルは、本発明では、プレジジョン面から残留物を除去する際に用いることができる。

【0038】極低温エーロゾルが用いられると、極低温エーロゾルは、超臨界流体の処理プロセスの際に分離されて残っている残留物を除去するのに十分な条件の下で、露出した半導体試料に接触する。このような条件は当業者には周知である。

【0039】本発明の第3の実施例では、前述したエッチング処理の一つによって予めエッチングされたプレジジョン面から残留物を除去するための超臨界流体に代わる溶媒として液体 $\text{CO}_2$ を用いる。本発明のこの第3の実施例で用いられる好適なプレジジョン面は、RIEによってエッチングされた半導体試料である。

【0040】本発明のこの第3の実施例に用いられる装置は、図1に示す装置と類似しているが、ガスシリンダは、全圧力約61.87～約70.31 kgf/cm<sup>2</sup> (約880～約1000 psi) までガスを予備加圧することによって液体になるガス状の $\text{CO}_2$ を含んでいる。さらに好適にはガス状の $\text{CO}_2$ は、約61.87 kgf/cm<sup>2</sup> (約880 psi) まで加圧される。

【0041】あらゆるグレードのガス状の $\text{CO}_2$ が用いられるが、ガスが非常に高い不純物レベルにあるならば、ガスが液体の状態に変換される前に、上述した技術と同じ技術によって浄化されるべきである。

【0042】この第3の実施例で用いられる条件は、超臨界流体は使用されないで、上述した条件ほど厳密ではない。一般に、この第3の実施例では、プロセスチャンバ内の圧力が、残留物の除去の際、約61.87～約70.31 kgf/cm<sup>2</sup> (約880～約1000 psi) である。さらに好適には、液体 $\text{CO}_2$ が用いられるとき、プロセスチャンバ内の圧力は約61.87 kgf/cm<sup>2</sup> (約880 psi) である。

【0043】本発明のこの第3の実施例で用いられる温度は、一般に、約25℃～約40℃である。さらに好適には、液体 $\text{CO}_2$ が用いられるとき、プロセスチャンバ内の温度は、残留物の除去の際、約40℃である。

【0044】液体 $\text{CO}_2$ を用いる十分な残留物の除去は、一般に、約30分～約2時間の時間内で得られる。

さらに好適には、液体CO<sub>2</sub>を用いる十分な残留物の除去は、一般に、約1時間の時間内で得られる。

【0045】液体CO<sub>2</sub>は、単独で用いられるか、これまで上述した界面活性剤または添加剤のうちの一つと共に用いることができる。液体CO<sub>2</sub>と共に使用される好適な添加剤は、H<sub>2</sub>Oである。

【0046】この第3の実施例で攪拌が用いられるとき、攪拌速度は、約500rpm〜約2500rpmである。さらに好適には、第3の実施例における攪拌速度は、約1000rpmである。

【0047】本発明の第4の実施例では、残留物は、エッチングされたプレジジョン面から2工程処理を用いて除去される。この処理は、まず、エッチング残留物を有するプレジジョン面を上述した条件で下で液体CO<sub>2</sub>に暴露する工程と、次に、暴露された半導体試料を液体CO<sub>2</sub>処理の際に分離されて残っている残留物を除去する条件下で、極低温エーロゾルと接触させる工程とを含む。

【0048】本発明のこの実施例で用いられる極低温エーロゾルは、第2の実施例の中で説明したものと同一である。さらにまた、この条件は、前述した条件と同じものである。

【0049】次の例は、本発明の範囲を説明するのに与えられる。これらの例は、例示のためのみに与えられるので、本発明は、この例示に限定されるべきではない。

#### 【0050】例1

この例では、RIE残留物は、溶媒として超臨界流体CO<sub>2</sub>を用いて半導体ウエハから除去される。特に、プランケット・メタライゼーションおよびパターニングされたフォトレジストを有する半導体ウエハは、まず、典型的な反応性イオンエッチング処理された。

【0051】アルミニウム・ラインのエッチング後に、フォトレジストは、当業者に周知の技術を用いてO<sub>2</sub>含有プラズマで除去された。

【0052】図2に、処理後のウエハの一つであるスキヤニング・エレクトロン・マイクログラフ(SEM)を示す。この例の図2〜7に示す全てのSEMは、様々な倍率および解像度を用いて10KEVで行われた。また、上部および側面からの図も示す。特に、図2には、その上にRIE残留物の付着物を有するRIEウエハの金属ライン構造を示す。

【0053】次に、図2に示すようなRIE残留物を有するウエハ片が、図1に示すような高压チャンバの中に配置された。超臨界抽出グレードのCO<sub>2</sub>は、機械的ポンプを用いて約410.59kgf/cm<sup>2</sup>(約5840psi)まで予備加圧され、静圧およびフローモードを用いることにより圧力チャンバの中に導入された。この例では、攪拌は用いなかった。

【0054】最初の実験では、ウエハ片の一つが、40℃の温度と、410.59kgf/cm<sup>2</sup>(5840p

si)の圧力とで、約2時間超臨界流体CO<sub>2</sub>に暴露された。この実験で用いたSEMを図3に示す。特に、このSEMは、クリーンな半導体試料を示す。試料は、上記条件下で超臨界流体に暴露される前に、最初に、RIE残留物を有していた。

【0055】他の実験では、ウエハは、80℃の温度、410.59kgf/cm<sup>2</sup>(5840psi)の圧力で2時間超臨界流体に暴露された。この実験で用いたSEMを図4に示す。また、このSEMは、本発明の方法を使用することによって有効なRIE残留物の除去が得られることを示している。

【0056】次の実験は、30分、1時間、2時間の処理時間により、40℃および410.59kgf/cm<sup>2</sup>(5840psi)で行われた。これらの結果を図5、6、7にそれぞれ示す。半導体ウエハからのRIE残留物の除去は、30分よりも1または2時間の方がより有効であることが分かった。

#### 【0057】例2

この例では、酸化物中にエッチングされたバイアを有する200mmウエハの一部が、超臨界CO<sub>2</sub>に暴露された。

【0058】このバイア内に形成された残留物は、図8(側面図)に見られる。このウエハは、攪拌速度500rpmで、210.92kgf/cm<sup>2</sup>(3000psi)および40℃で1時間、超臨界流体CO<sub>2</sub>に暴露された。図9(側面図)に示すように、全てのRIE残留物が、これらの条件下で試料から除去されていた。

【0059】本発明を、その好適な実施例について示し、説明してきたが、当業者によれば、本発明の趣旨および範囲から逸脱することなく、形態および詳細における前述および他の変更を行うことができることが分かるであろう。

【0060】まとめとして、本発明の構成に関して以下の事項を開示する。

(1) 凹部、溝、チャネルを有する面から残留物を除去することによってクリーンなプレジジョン面を形成する方法であって、前記残留物を有する前記面を、前記残留物を前記面から除去するのに十分な条件の下で、超臨界流体に暴露する工程を含むことを特徴とするクリーンプレジジョン面形成方法。

(2) 前記プレジジョン面が、半導体試料、金属、ポリマー、あるいは絶縁体であることを特徴とする、上記

(1)に記載のクリーンプレジジョン面形成方法。

(3) 前記プレジジョン面が、半導体試料であることを特徴とする、上記(2)に記載のクリーンプレジジョン面形成方法。

(4) 前記プレジジョン面を、反応性イオンエッチング、イオンビームエッチング、プラズマエッチング、あるいはレーザーアブレーションによってエッチングすることを特徴とする、上記(3)に記載のクリーンプレジ



ョン面形成方法。

(5) エッチングを、反応性イオンエッチングによって行うことを特徴とする、上記(4)に記載のクリーンプレシジョン面形成方法。

(6) 残留物が形成されている前記面に、物質除去処理を施すことによって、プレシジョン面を形成する工程をさらに含むことを特徴とする、上記(1)に記載のクリーンプレシジョン面形成方法。

(7) 前記超臨界流体が、 $\text{Ar}$ 、 $\text{CO}_2$ 、またはその混合物であることを特徴とする、上記(1)に記載のクリーンプレシジョン面形成方法。

(8) 前記超臨界流体が、 $\text{CO}_2$ であることを特徴とする、上記(7)に記載のクリーンプレシジョン面形成方法。

(9) 前記面を、約70.31～約421.8 kgf/cm<sup>2</sup> (約1000～約6000 psi)の圧力で前記超臨界流体に暴露することを特徴とする、上記(1)に記載のクリーンプレシジョン面形成方法。

(10) 前記圧力が、約210.92 kgf/cm<sup>2</sup>

(約3000 psi)であることを特徴とする、上記

(9)に記載のクリーンプレシジョン面形成方法。

(11) 前記面を、約40～約80℃の温度で前記超臨界流体に暴露することを特徴とする、上記(1)に記載のクリーンプレシジョン面形成方法。

(12) 前記面を、約30分～約2時間の間、前記超臨界流体に暴露することを特徴とする、上記(1)に記載のクリーンプレシジョン面形成方法。

(13) 前記暴露の時間が、約1時間であることを特徴とする、上記(12)に記載のクリーンプレシジョン面形成方法。

(14) 前記半導体試料が、半導体ウエハ、半導体チップ、セラミック基板、あるいは他のパターニングされた膜構造であることを特徴とする、上記(3)に記載のクリーンプレシジョン面形成方法。

(15) 前記半導体試料が、半導体ウエハであることを特徴とする、上記(14)に記載のクリーンプレシジョン面形成方法。

(16) 前記プレシジョン面が、ケイ化チタン、窒化タンタル、シリコン、ポリシリコン、窒化シリコン、 $\text{SiO}_2$ 、ダイヤモンド・ライク・カーボン、ポリイミド、ポリアミド、アルミニウム、銅を含むアルミニウム、銅、W、Ti、Ta、Pt、Pd、Ir、Cr、強誘電体材料、高誘電率材料からなる群から選択された材料を含むことを特徴とする、上記(15)に記載のクリーンプレシジョン面形成方法。

(17) 前記超臨界流体を、使用前に浄化することを特徴とする、上記(1)に記載のクリーンプレシジョン面形成方法。

(18) 前記超臨界流体を、約500rpm～約2500rpmで攪拌することを特徴とする、上記(1)に記

載のクリーンプレシジョン面形成方法。

(19) 前記超臨界流体を、約1000rpmで攪拌することを特徴とする、上記(18)に記載のクリーンプレシジョン面形成方法。

(20) 前記超臨界流体と共に、添加剤または界面活性剤を使用することを特徴とする、上記(1)に記載のクリーンプレシジョン面形成方法。

(21) 前記添加剤を、 $\text{Ar}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $n\text{-C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ からなる群から選択することを特徴とする、上記(20)に記載のクリーンプレシジョン面形成方法。

(22) 前記添加剤が、 $\text{H}_2\text{O}$ であることを特徴とする、上記(21)に記載のクリーンプレシジョン面形成方法。

(23) 前記界面活性剤が、少なくとも一つのCF<sub>x</sub>官能基を含む界面活性剤であることを特徴とする、上記(20)に記載のクリーンプレシジョン面形成方法。

(24) 前記残留物が、炭素、水素、ケイ素、アルミニウム、Ti、Ta、W、Pt、Pd、Ir、Cr、フッ素、塩素、酸素からなる群から選択された少なくとも一つの元素を含むことを特徴とする、上記(1)に記載のクリーンプレシジョン面形成方法。

(25) 前記超臨界流体で暴露されたプレシジョン面を残っている全ての残留物を前記暴露されたプレシジョン面から除去するのに十分な条件の下で、極低温エーロゾルと接触させる工程をさらに含むことを特徴とする、上記(1)に記載のクリーンプレシジョン面形成方法。

(26) 前記極低温エーロゾルが、 $\text{Ar}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、あるいはそれらの混合物からなることを特徴とする、上記(25)に記載のクリーンプレシジョン面形成方法。

(27) 前記残留物を、前記エッチングされたプレシジョン面から分離するのに十分な条件の下で、前記残留物を含む前記プレシジョン面を液体 $\text{CO}_2$ に暴露する工程を含むことを特徴とする、エッチングされたプレシジョン面から残留物を除去する方法。

(28) 前記プレシジョン面が、半導体試料、金属、ポリマー、あるいは絶縁体であることを特徴とする、上記(27)に記載の残留物除去方法。

(29) 前記プレシジョン面が、半導体試料であることを特徴とする、上記(28)に記載の残留物除去方法。

(30) 前記プレシジョン面を、反応性イオンエッチング、イオンビームエッチング、プラズマエッチング、あるいはレーザアブレーションによってエッチングすることを特徴とする、上記(29)に記載の残留物除去方法。

(31) エッチングを、反応性イオンエッチングによって行うことを特徴とする、上記(30)に記載の残留物

除去方法。

(32) 前記プレシジョン面を、前記液体CO<sub>2</sub>に、約61.87〜約70.31kgf/cm<sup>2</sup> (約880〜約1000psi)の圧力で暴露することを特徴とする、上記(27)に記載の残留物除去方法。

(33) 前記プレシジョン面を、前記液体CO<sub>2</sub>に、約25℃〜約40℃の温度で暴露することを特徴とする、上記(27)に記載の残留物除去方法。

(34) 前記プレシジョン面を、前記液体CO<sub>2</sub>に、約30分〜約2時間の間、暴露することを特徴とする、上記(27)に記載の残留物除去方法。

(35) 前記暴露時間が、約1時間であることを特徴とする、上記(34)に記載の残留物除去方法。

(36) 前記半導体試料が、半導体ウエハ、半導体チップ、セラミック基板、ガラス基板、ポリマー、あるいは他のパターニングされた膜構造であることをする、上記(27)に記載の残留物除去方法。

(37) 前記半導体試料が、半導体ウエハであることを特徴とする、上記(36)に記載の残留物除去方法。

(38) 前記プレシジョン面が、ケイ化チタン、窒化チタン、シリコン、ポリシリコン、窒化シリコン、SiO<sub>2</sub>、ダイヤモンド・ライク・カーボン、ポリイミド、ポリアミド、アルミニウム、銅を含むアルミニウム、銅、Ti、Ta、W、Pt、Pd、Ir、Cr、強誘電体材料、高誘電率材料からなる群から選択された材料を含むことを特徴とする、上記(27)に記載の残留物除去方法。

(39) 前記液体CO<sub>2</sub>を、約500rpm〜約2500rpmで攪拌することを特徴とする、上記(27)に記載の残留物除去方法。

(40) 前記液体CO<sub>2</sub>を、約1000rpmで攪拌することを特徴とする、上記(39)に記載の残留物除去方法。

(41) 前記液体CO<sub>2</sub>と共に、添加剤または界面活性剤を使用することを特徴とする、上記(27)に記載の残留物除去方法。

(42) 前記添加剤を、Ar、N<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、n-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、H<sub>2</sub>Oからなる群から選択することを特徴とする、上記(41)に記載の残留物除去方法。

(43) 前記添加剤が、H<sub>2</sub>Oであることを特徴とする、上記(42)に記載の残留物除去方法。

(44) 前記界面活性剤が、少なくとも一つのCF<sub>3</sub>官能基を含む界面活性剤であることを特徴とする、上記(41)に記載の残留物除去方法。

(45) 前記液体CO<sub>2</sub>を、前記プレシジョン面に暴露する前に、浄化することを特徴とする、上記(27)に記載の残留物除去方法。

(46) 前記残留物が、炭素、水素、ケイ素、アルミニウム、W、Ti、Ta、Pt、Pd、Ir、Cr、フッ

素、塩素、酸素からなる群から選択された少なくとも一つの元素を含むことを特徴とする、上記(27)に記載の残留物除去方法。

(47) 前記超臨界流体に暴露されたプレシジョン面を、残っている全ての残留物を除去するのに十分な条件の下で、極低温エーロゾルと接触させる工程をさらに含むことを特徴とする、上記(27)に記載の残留物除去方法。

(48) 前記極低温エーロゾルが、Ar、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、あるいはその混合物からなることを特徴とする、上記(47)に記載の残留物除去方法。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】半導体試料のようなプレシジョン面から残留物を除去するために本発明で使用される装置を示す概略図である。

【図2】RIE残留物を有する200mm半導体ウエハの金属ライン構造を説明するSEMである。

【図3】図2のウエハの第1の片を、2時間、40℃、410.59kgf/cm<sup>2</sup> (5840psi)で超臨界流体CO<sub>2</sub>に暴露した後の、50K倍、解像度600nmのSEMである。

【図4】図2のウエハの第2の片を、2時間、80℃、410.59kgf/cm<sup>2</sup> (5840psi)で超臨界流体CO<sub>2</sub>に暴露した後の、50K倍、解像度600nmのSEMである。

【図5】図2のウエハの第3の片を、30分、40℃、410.59kgf/cm<sup>2</sup> (5840psi)で超臨界流体CO<sub>2</sub>に暴露した後の、35K倍、解像度857nmのSEMである。

【図6】図2のウエハの第4の片を、1時間、40℃、410.59kgf/cm<sup>2</sup> (5840psi)で超臨界流体CO<sub>2</sub>に暴露した後の、60K倍、解像度500nmのSEMである。

【図7】図2のウエハの第5の片を、2時間、40℃、410.59kgf/cm<sup>2</sup> (5840psi)で超臨界流体CO<sub>2</sub>に暴露した後の、60K倍、解像度500nmのSEMである。

【図8】酸化物膜内にエッチングされたバイアを有する200mm半導体ウエハの第1の片を側面から見た、5KV、60K倍、解像度600nmのSEMである。

【図9】超臨界流体で処理後の酸化物膜にエッチングされたバイアを有する図8の200mm半導体ウエハの第2の片を、側面から見た、10KV、60K倍、解像度500nmのSEMである。

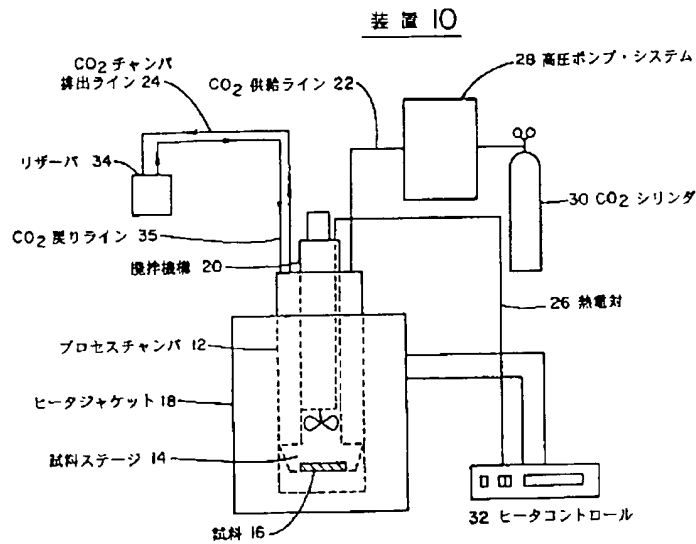
#### 【符号の説明】

- 10 装置
- 12 プロセスチャンバ
- 14 試料ゾーン
- 16 半導体試料
- 18 ヒータジャケット

20 攪拌機構  
22 入口ライン  
24 アウトダクト  
28 高圧ポンプシステム

30 ガスシリンダ  
32 ヒータコントロール  
34 リザーバ

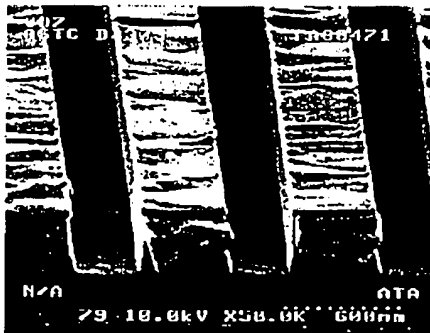
【図1】



【図2】



【図3】



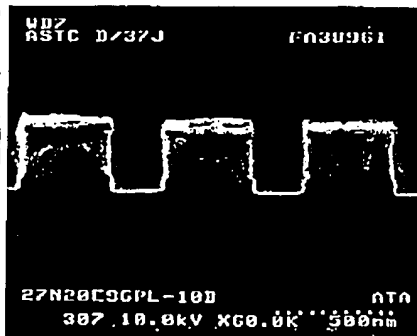
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】



【図9】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 ロバート・ジョセフ・パーテル  
アメリカ合衆国 10547 ニューヨーク州  
モヒガンレイク ウェンオナー トレイ  
ル 1631

(72)発明者 ロウラ・ベス・ロスマン  
アメリカ合衆国 06785 コネティカット  
州 サウフセント ギア マウンテン ロ  
ード 104

(72)発明者 ジン・ワン・グ・ウー  
アメリカ合衆国 12524 ニューヨーク州  
フィッシュキル ルート エイトイトウ  
ー エイビーティー 2 ジー マウンテン  
ビュー ノルズ (番地なし)